

Anđelko OČIĆ, Tatjana HARAMINA

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

Promjena mehaničkih svojstava procesom starenja polimernih tkanina otpornih na cijepanje i trganje*

UDK 677.46/.47:620.1

Stručni rad / Professional paper

Primljeno / Received: 3. 1. 2013.

Prihvaćeno / Accepted: 27. 3. 2013.

Sažetak

Polimerne tkanine otporne na cijepanje i trganje* (e. *ripstop*) često se upotrebljavaju u vanjskim uvjetima. Njihova osjetljivost na atmosferske uvjete važan je faktor pri izboru tkanine odgovarajućega sirovinskog sastava. U ovom radu tkanine otporne na cijepanje i trganje izložene su djelovanju umjetnih atmosferskih uvjeta, a njihova mehanička svojstva analizirana su prije i nakon izlaganja 1 000 sati ubrzanom starenju radi određivanja nastalih promjena. Ispitane su tri vrste tkanine. Ispitane tkanine načinjene su od poliamidnog vlakna prevučenog elastoplastomernim poliuretanom, poliamidnog vlakna prevučenog elastoplastomernim poliuretanom i metaliziranog aluminijem te poliesterskog vlakna prevučenog polikarbonatom. Mehanička svojstva izravno ovise o vrsti materijala i stupnju starenja, međutim iz rasteznih ispitivanja (i) žilavosti udarnim opterećenjem i (ii) rastezne čvrstoće sporim prirastom sile proizlazi da snižavanje mehaničkih svojstava ovisi i o brzini ispitivanja. Taj zaključak važan je pri odabiru parametara za izbor materijala izloženoga u vanjskim uvjetima.

KLJUČNE RIJEČI:

mehanička svojstva
polimerne tkanine
razgradnja
starenje
trganje
UV zračenje

KEY WORDS:

artificial weathering
degradation
mechanical properties
polymer fabrics
ripstop
UV irradiation

*Prema Wikipediji *ripstop fabrics are woven fabrics often made out of nylon, using a special reinforcing technique that makes them resistant to tearing and ripping. During weaving (thick) reinforcement threads are interwoven at regular intervals in a crosshatch pattern. Advantages of ripstop are the favourable strength-to-weight ratio and that small tears cannot easily spread.* Zajedničkim razmatranjima s jezičnom savjetnicom Marijom Znikom i ostalim članovima Uredništva odlučili smo se za izraz otporno na trganje i cijepanje.

Effect of Aging on Mechanical Properties of Polymeric Ripstop Fabrics

Abstract

Ripstop fabrics are commonly used for outdoor applications. Their sensitivity to atmospheric conditions is an important issue for materials selection. In this paper different ripstop materials have been exposed to artificial weathering conditions and their mechanical properties have been tested before and after 1,000 hours of accelerated weathering. Three different types of fabrics have been examined. Woven fabrics were made of (i) ripstop polyamide coated with thermoplastic polyurethane, (ii) ripstop polyamide coated with polyurethane and aluminum and (iii) polycarbonate-coated ripstop polyester. Mechanical properties are directly influenced by the type of fabrics and aging degree, but impact tensile tests and tensile tests with low force rate show that the deterioration of mechanical properties depends on testing velocity as well. This conclusion is an important issue for materials selection for outdoor applications.

Uvod / Introduction

Europska komisija nastoji povećati udio obnovljivih izvora u energijskoj opskrbi u Europi. U skladu sa zadanim ciljevima provode se istraživanja čiji je cilj razvoj sustava koji bi iskoristavao energiju vjetrova na visokim nadmorskim visinama za proizvodnju električne energije. Trenutačne tehnike iskorištavaju vjetrove do 200 metara visine. Takvi su vjetrovi spori i nisu stalni, tako da većina vjetroelektrana radi u prosjeku s 25 – 35 % kapaciteta. Kako bi se iskoristili vjetrovi na velikim visinama, potreban je novi pristup koji ne uključuje gradnju visokih tornjeva. Predloženi sustav bazira se na rotirajućim cilindričnim balonima lakšima od zraka, koji su kabelima spojeni s vitlom na tlu. Vitlo vrtnjom proizvodi električnu energiju.

Cilj istraživanja bio je odabir materijala za vanjsku tkaninu balona. Plašt balona sastoji se od dva tipa materijala: folije s unutarnje i tkanine s vanjske strane. Zadaća folije je spriječiti difuziju plina i ispuhivanje balona. Tkanina mora omogućavati mehanički integritet balona i pružati mehaničku otpornost na vanjske udarce i druge uvjete pri radu koji mogu uzrokovati mehaničko oštećenje balona. Pri odabiru tkanine prikladnoga sirovinskog sastava trebalo je voditi računa o tome da se s vremenom njezina svojstva mogu znatno mijenjati. Uzrok tih promjena, prije svega mehaničkih svojstava, jest izloženost atmosferskim uvjetima. Baloni su tijekom uporabe izloženi raznim vrstama vanjskih utjecaja, među kojima su kiša, velik raspon temperature zraka, Sunčevo svjetlo, polutanti i dr.

Od svih atmosferskih utjecaja najvažniji i najutjecajniji čimbenik je Sunčevo svjetlo, točnije ultraljubičasti spektar Sunčeva svjetla. UV spektar najštetniji je dio Sunčeva zračenja koje dopire do površine Zemlje. Zato je pri ispitivanju bilo potrebno posebno obratiti pozornost na ponašanje odabranih polimernih materijala pri izlaganju Sunčevu svjetlu, tj. UV spektru Sunčeva zračenja, zbog osjetljivosti na UV zračenje. Nije dovoljno promatrati osjetljivost tkanina na svaki faktor pojedinačno, već se mora promatrati sinergijski utjecaj svih tih faktora na promjenu fizičkih i kemijskih svojstava tkanina. Zato je provedeno laboratorijski

ubrzano izlaganje tkanina atmosferskim uvjetima te su ispitana mehanička svojstva prije i nakon izlaganja.

Degradacija polimera / Degradation of polymers

Kada je polimerni materijal izložen vanjskim (atmosferskim) uvjetima, znači da je izložen kiši, promjenama temperature, Sunčevu svjetlu, zagađivačima, biološkim organizmima. Laboratorijski ubrzano izlaganje tkanina atmosferskim uvjetima uključuje izmjenu UV zračenja i kiše te ispitivanje mehaničkih svojstava prije i nakon izlaganja.

Mehanizmi degradacije polimernih materijala mogu biti vrlo kompleksni. Postoje mnoge vrste čistih polimera koji reagiraju različito na iste vrste dugotrajnog izlaganja atmosferskim uvjetima. Kada se tomu pridodaju dodaci koji mijenjaju svojstva čistog polimera, tj. koji omogućavaju zahtijevana svojstva (mehanička ili kemijska) polimernog materijala, kompleksnost mogućih degradacijskih mehanizama postaje veća. Mogući su i neželjeni ostaci, kao što su male količine monomera zaostalih nakon polimerizacije. Sve to povećava mogući broj varijacija degradacijskih procesa, zbog čega je gotovo nemoguće predvidjeti brzinu i način degradacije. Zato se provode istraživanja kako bi se utvrdilo koji su degradacijski procesi prisutni u pojedinim polimernim materijalima pri izlaganju određenim vanjskim uvjetima.

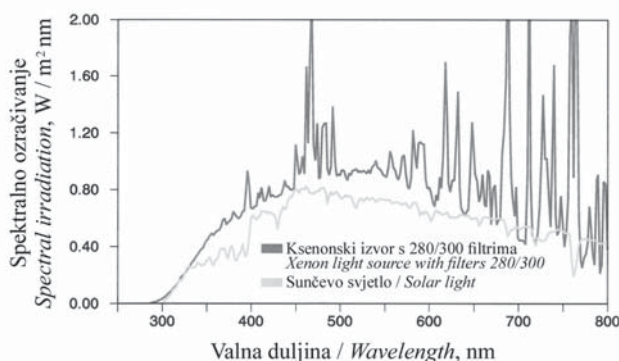
Štetne tvari iz okoliša, voda, toplina, kisik mogu pokrenuti degradacijske procese, ali kada se govori o vanjskom izlaganju, najutjecajniji je čimbenik koji pokreće degradacijske procese Sunčevo svjetlo, a ostali čimbenici pridonose bržoj ili učinkovitijoj degradaciji u kombinaciji sa svjetlom. Općenito, vanjsko izlaganje proizvoda uvjetima pogodnima za život znači da temperature ne prelaze određene ekstreme, zagađenje zraka nije takvo da predstavlja izuzetno agresivnu atmosferu i dr. U tom smislu definirani uvjeti su sljedeći: temperature koje ne prelaze 100 °C, atmosfera sastavljena od zraka s uobičajenim zagađivačima ili bez njih, različite količine vode (u kapljevitom stanju ili u obliku vodene pare) i Sunčeva svjetlost (prirodno ili simulirani umjetni izvori).¹

Sunčevo svjetlo nije štetno u cijelom svojem spektru. Što je valna duljina zračenja kraća, to je energija fotona veća i ima veći potencijal za pokretanje kemijske reakcije u nekom polimeru koja uzrokuje promjenu njegovih svojstava. Najštetniji je dio UV spektra Sunčeva svjetla valnih duljina između 300 i 400 nm. Kako su makromolekule sastavljene od niza ponavljajućih jednostavnih kemijskih funkcionalnih skupina, one su podložne gotovo svim fotokemijskim reakcijama kao i male molekule koje imaju iste kromoforne skupine. Iako se radi o istim vrstama reakcija, brzine kojima se fotokemijske reakcije odvijaju u polimeru razlikuju se od onih u malim molekulama zbog morfoloških utjecaja u polimeru u čvrstom stanju koji se ne javljaju u kapljevitim otopinama i parama jednostavnih organskih molekula. Primjer su makromolekule s cimetnom kiselinom u svojem lancu, koje se umrežuju mehanizmom sličnim mehanizmu dimerizacije cimetne kiseline pri ozračivanju u UV spektru.^{1,2} Općenito, zbog otežanog ulaska kemijskih spojeva i Sunčeva svjetla u čvrsti polimer brzine degradacije većinom su znatno manje kada se radi o polimeru nego o malim organskim molekulama koje imaju iste funkcionalne skupine.¹

Svjetlo ksenonskih svjetiljki vrlo je slično danjem svjetlu.⁴ Ipak, njegov spektar zračenja sadržava valne duljine koje se ne nalaze u spektru Sunčeva zračenja koje dopire do Zemlje, točnije spektar svjetla iz ksenonskih izvora sadržava znatan udio valnih duljina kraćih od onih koje sadržava Sunčev spektar na površini Zemlje. To su valne duljine kraće od 300 nm.³ Zbog toga se koriste odgovarajući filtri koji onemogućuju prolazak zračenju neprirodno kratkih valnih duljina UV spektra. Slika 1 prikazuje usporedbu spektralnog ozračivanja svjetla ksenonske svjetiljke prekrivene s 280/300 filtrima i Sunčeva svjetla na Zemljinoj površini. Može se uočiti da ksenonski izvor svjetla ima spektralno ozračivanje

koje je vrlo slično spektralnom ozračivanju Sunčeva svjetla na Zemljinoj površini.

Degradacijski procesi mogu se potaknuti na više načina. U osnovi, u svim slučajevima potrebno je svladati energiju veza između ili unutar gradbenih jedinica makromolekula. Kada se radi o toplinski potaknutoj degradaciji ili degradaciji uzrokovanoj UV spektrom Sunčeva zračenja unosom dovoljne količine energije (apsorbiranjem fotona UV zračenja ili unosom topline), dolazi do pucanja slabih veza. To je često popraćeno stvaranjem novih veza, pri čemu se mijenja početna struktura polimera. Prisutnost kisika, vode i atmosferskih zagađivača može izmijeniti te procese, zbog čega nastaju nove kemijske skupine.



SLIKA 1 – Usporedba spektralnog ozračivanja svjetla ksenonske svjetiljke i Sunčeva svjetla na Zemljinoj površini (Miami, Florida)⁵

FIGURE 1 – Comparison of solar radiation on Earth and xenon light radiation spectra (Miami, Florida)⁵

Veze mogu pucati i u temeljnom lancu makromolekule, pri čemu se prosječna duljina makromolekula smanjuje. Može se dogoditi i pucanje veza bočnih skupina, što rezultira otpuštanjem malih molekula.¹

Degradacija pri temperaturama nižima od 100 °C za većinu se polimera može smatrati beznačajnom, ali ako makromolekula sadržava neku od kromofornih skupina koja je osjetljiva na Sunčevo svjetlo kao što su karbonilne skupine, hidroperoksidi, imino skupine, aromatski prsteni ili dvostruka C=C veza, tada se uz prisutnost svjetla degradacija znatno ubrzava.¹

Osnovne reakcije degradacije koje nastaju unosom energije mogu dovesti do procesa eliminacije, depolimerizacije ili cijepanja temeljnog lanca makromolekule ili njezine bočne skupine.

Kada se radi o sintetskim polimerima, gotovo se uvijek u reakcijama fotodegradacije javlja i fotooksidacija. Oksidacijski procesi u polimerima vrlo su kompleksni. Mogu se usporediti dodacima koji sprječavaju daljnju oksidaciju polimera. Bolje rješenje je sprječavanje fotoreakcija koje dovode do inicijacije oksidacijskih procesa.³

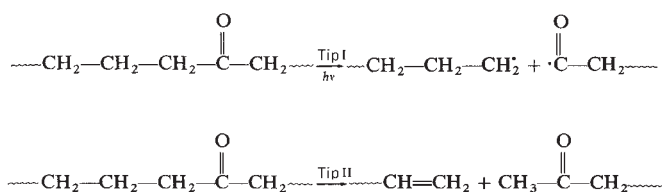
Najčešći kromofor koji apsorbira granično UV zračenje u polimerima je karbonilna skupina ketona. Pokazalo se da ta skupina uzrokuje veliku štetu pri izlaganju polietilena i polipropilena vanjskim uvjetima. Ako se karbonilna skupina nalazi u temeljnom lancu ili u bočnom lancu, moguća je degradacija jednim od dva procesa prikazana na primjeru na slici 2.

Eksperimentalni dio / Experimental part

Materijali / Materials

Ispitivana je otpornost triju vrsta polimernih tkanina (tablica 1) na utjecaj izlaganja atmosferskim uvjetima. Tkanina 1 načinjena je od poliamidnog vlakna (PA) prevučenog elastoplastomernim poliuretanom (TPE-U), a 1 m² ima masu 3 grama. Sličnog je sastava i tkanina 2, koja uz PA i TPE-U ima zaštitni sloj aluminijska (Al), a 1 m² ima masu 4 grama. Veća gustoća

aluminija, kada se tkanina primjenjuje za lake konstrukcije, zahtijeva smanjenje debljine tkanine. Ukupna debljina ove tkanine iznosi 70 % od tkanine 1 (tablica 1), no masa je po 1 m² svejedno porasla za približno 30 %. Tkanina 3 kombinacija je poliestera i polikarbonata (PC), s masom 1 m² od 2 grama.



SLIKA 2 – Dva moguća procesa degradacije polimera s karbonilnim skupinama³

FIGURE 2 – Two possibilities of degradation for polymers with carbonyl groups³

Sve su tkanine vrlo otporne na smična naprezanja.

Iz svake tkanine izrezano je 10 ispitnih tijela, epruveta. Od tih deset epruveta pet je namijenjeno za ispitivanje udarne rastezne žilavosti, a drugih pet za rastezno ispitivanje. Pokusi su provedeni prije i nakon izlaganja tkanina simuliranim atmosferskim uvjetima u komori. Usporedbom rezultata ispitivanja navedenih mehaničkih svojstava prije i nakon izlaganja tkanina dobiva se uvid u veličinu degradacije, tj. otpornost tkanina na utjecaj vanjskih uvjeta.

Izlaganje simuliranim atmosferskim uvjetima / Exposure to artificial weathering conditions

Ispitivane tkanine izlagane su vodi i simuliranom Sunčevu svjetlu iz ksenonskih svjetiljki u uvjetima kontrolirane temperature i vlažnosti zraka (unutar komore za izlaganje prema normi *HRN EN ISO 4892-2:2006 Plastični materijali – Metode izlaganja laboratorijskim izvorima svjetla – Drugi dio: Ksenonske lučne lampe*).

Izlaganje simuliranim atmosferskim uvjetima trajalo je 1 000 sati u uređaju *SunTEST XLS+* proizvođača *ATLAS Material Testing Solutions*. Tijekom izlaganja izmjenjivali su se suhi ciklusi, koji su trajali 102 minute pri temperaturi crnog tijela od 65 °C, i kišni ciklusi, koji su trajali 18 minuta. Snaga zračenja kojoj su bile izložene tkanine po jedinici površine iznosila je 600 W/m². Površina ozračenih tkanina iznosila je 1 000 cm².

Utjecaj vlage na uzorke može se simulirati s pomoću više metoda:

- podizanjem vlažnosti zraka u komori
- stvaranjem kondenzacije na uzorcima
- prskanjem vodom te
- uranjanjem u vodu.

U ovom radu opisana su svojstva tkanina izloženih vodi prskanjem, koje mora biti jednoliko raspodijeljeno po površini epruveta.

TABLICA 1 – Pregled ispitivanih tkanina

TABLE 1 – Overview of tested fabrics

Oznaka Designation	Trgovački naziv Trade name	Proizvođač Manufacturer	Debljina Thickness, μm	Materijal Material	Preradljivost ^a Workability
Tkanina 1 Fabric 1	Nylon Ripstop	Henderson Textiles (UK)	65	PA ^b /TPE-U	***
Tkanina 2 Fabric 2	Aerofabrix 45L	Aeroix (DE)	45	PA ^b /TPE-U/Al	***
Tkanina 3 Fabric 3	Icarex	Teijing (JP)	50	Poliester/PC	***

¹Preradljivost se odnosi na mogućnost šivanja. Sve se tkanine dobro ponašaju pri šivanju. / Workability relates to how easy it is to handle and work (perform sewing, etc...). All fabrics are of good properties during sewing.

²Poliamidno vlakno / Polyamide fibre

Uređaj za simuliranje izlaganja atmosferskim uvjetima mora omogućavati smještaj epruveta i svih potrebnih senzora na pozicijama koje omogućavaju njihovu jednoliku ozračenost. Treba voditi računa i o ostalim mogućim utjecajima, kao što su npr. naslage nataložene na stjenkama komore.

Epruvete ozračenih tkanina za daljnja ispitivanja izrezane su najmanje 20 mm od mjesta gdje su držači držali ispitivanu tkaninu ili 20 mm od ruba tkanine.

Mehanička svojstva / Mechanical properties

Udarne rastezne žilavost / Impact tensile test

Ispitivanje udarne rastezne žilavosti provodilo se na Charpyjevu batu. Udarne energija bata je 4 J. Ispitivanje je provedeno u skladu s normom *DIN 53448 Ispitivanje plastičnih materijala – udarna rastezna žilavost* (nj. *Prüfung von Kunststoffen; Schlagzugversuch*). Prema navedenoj normi izrezane su epruvete propisanih dimenzija i oblika. Rubovi izrezanih epruveta pregledani su povećalom kako bi se provjerilo jesu li pravilnog oblika i postoje li druge nepravilnosti kao što su urezi kako koncentraciji naprezanja ne bi utjecali na rezultate ispitivanja.

Epruveta izrezana iz tkanine koja se ispituje postavljena je horizontalno na uređaj. Uzdužna os epruvete postavljena je u smjeru gibanja bata. Jedan kraj epruvete pričvršćen je na postolje uređaja, dok je na drugom kraju pričvršćen jaram koji leži slobodno na postolju. Vrh bata, nakon otpuštanja, u najnižem položaju udara u jaram i odnosi ga, kidajući tako epruvetu.

Rastezno ispitivanje / Tensile test

Rastezno ispitivanje provedeno je prema normi *HRN EN ISO 527-3 Plastični materijali – Određivanje rastezних svojstava za tkanine i ploče* na kidalici proizvedenoj u Rauensteinu, u Njemačkoj, proizvođača *Thüringer Industriewerk*. Klasa točnosti uređaja je 1,0 u rasponu mjerenja 0 – 950 N.

Oblik epruveta za ovo ispitivanje bila je traka pravokutnog oblika. Prema normi *HRN EN ISO 527-3* mora biti široka između 10 i 25 mm, a duljina ne smije biti manja od 150 mm. Epruvete za ova ispitivanja imale su dimenzije 15 • 150 mm. Rubovi izrezanih epruveta moraju biti pravilnog oblika i na njima ne smije biti nepravilnosti kao što su urezi te su stoga pregledani povećalom kako ne bi došlo do koncentracije naprezanja pri ispitivanju.

Epruveta mora na sebi imati dvije paralelne oznake za mjerenje produljenja koje su smještene na središnjoj poziciji epruvete i međusobno su udaljene 50 mm.

Udaljenost između čeljusti kidalice je 100 mm. Brzina razvlačenja uzoraka je $v = 50$ mm/min. Debljina tkanine (tablica 1) od koje su izrađene epruvete pojedinog materijala jednaka je debljini predviđene tkanine za izradu balona. Kako se radi o izboru materijala između gotovih tkanina određene debljine, bilo je potrebno mjeriti iznose maksimalnih sila po

širini tkanine za svaku epruvetu, dok nije bilo potrebno izračunavati naprezanje. Zbog toga se debljina ispitivanih epruveta nije uzimala u obzir.

Rezultati i rasprava / Results and discussion

Jedan od pokazatelja degradacijskih procesa je promjena mehaničkih svojstava polimernih materijala, prije svega žilavosti i rastezne čvrstoće, pa su ta svojstva određena na ispitivanim materijalima.

Pri određivanju žilavosti prema normi DIN 53448 uobičajeno se provodi korekcija dobivenih rezultata zbog specifičnosti takvog načina određivanja udarne rastezne žilavosti na Charpyjevu batu. Rezultat očit na uređaju nakon pokusa (W_s) ne sadržava samo vrijednost energije utrošene na lom epruvete nego i vrijednost energije potrebne za izbacivanje jarma (W_g). Zato je potrebno izračunati korigiranu vrijednost rezultata, koja pokazuje koliko je stvarna energija potrebna za prijelom epruvete (W_{zn}), isključujući utjecaj energije potrebne za izbacivanje jarma. Ta se vrijednost dobiva s pomoću dva faktora korekcije: W'_{zn} i W''_{zn} . Način izračuna tih dvaju faktora korekcije prikazan je jednadžbama 1 i 2. Korigirana vrijednost rada loma izračunava se prema izrazu 3.

$$W'_{zn} = W_s - \frac{(W_0 - W_s) \cdot m_q}{m_p} \quad (1)$$

$$W''_{zn} = (W_s - W_q) \frac{W_0}{W_0 - W_q} \quad (2)$$

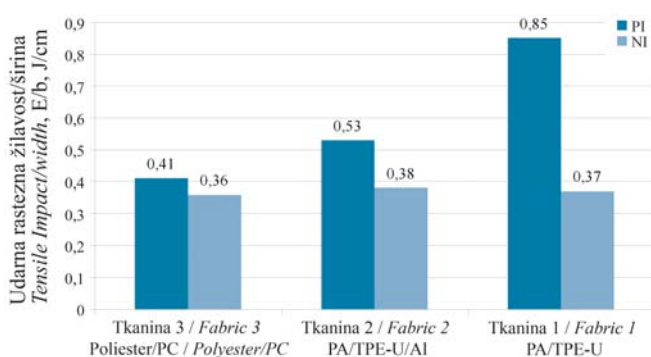
gdje je W_s očitana vrijednost na Charpyjevu batu, W_q rad utrošen na izbacivanje jarma bez epruvete koji iznosi 0,35 J, W_0 nazivni rad bata koji iznosi 4 J, m_p masa bata od 0,9919 kg te m_q masa jarma od 0,0355 kg.

$$W_{zn} = \frac{W'_{zn} + W''_{zn}}{2} \quad (3)$$

Za ispitivanje opisano u ovom radu nije provedena korekcija jer se u prijašnjim ispitivanjima na sličnim vrstama tkanina ispostavilo da srednja vrijednost rada izbacivanja jarma u nekim slučajevima može biti viša od najniže vrijednosti kombiniranog rada potrebnog za trganje epruvete, što znači da su veličine izmjerene ovim eksperimentom na granici točnosti ove metode. Osim toga, kako su se ova ispitivanja provodila radi odabira tkanine odgovarajućega sirovinskog sastava od navedena tri, bilo je važnije usporediti njihovo ponašanje pri ispitivanjima nego dobiti konkretne vrijednosti mehaničkih svojstava za pojedinu tkaninu.

Iako su rezultati ispitivanja udarne rastezne žilavosti na granici točnosti metode, ponovljivost mjerenja veoma je dobra. Maksimalna standardna devijacija mjerenja na tkaninama prije izlaganja iznosi 0,07 J/cm, a nakon izlaganja 0,03 J/cm. Rezultati na slici 3 prikazani su po širini tkanine, a ne po površini poprečnog presjeka. Razlog tomu je što je tražena optimalna tkanina za konkretnu primjenu, a komercijalno dobavljivim tkaninama debljina je već određena. Prikaz stupcima izabran je radi bolje preglednosti i nema fizikalno značenje. U tablici 1 dan je pregled prosječnih debljina tkanina te se iznos udarne rastezne žilavosti može odrediti dijeljenjem veličina iz slike 3 s odgovarajućom debljinom.

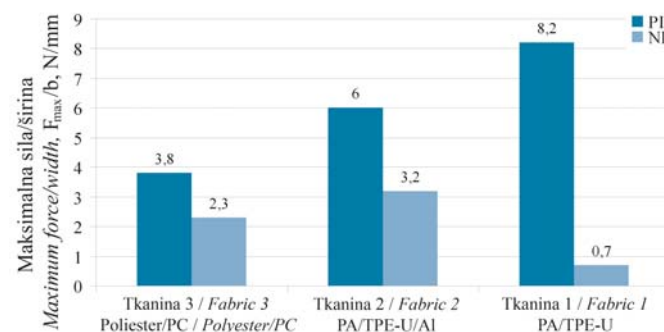
Očekivano, vrijednosti žilavosti nakon izlaganja su smanjene. Najmanju promjenu pokazuje tkanina 3 (12 %) zbog relativno dobre otpornosti na UV zračenje obaju materijala, ali ta tkanina ima i najmanji iznos žilavosti prije izlaganja. Mala žilavost može se prije svega pripisati amorfnoj strukturi PC-a. Isto tako očit je utjecaj dodatka aluminijske u tkanini 2 (promjena 28 %), koja u odnosu na tkaninu 3 (promjena 56 %), sličnog sastava, ali bez aluminijske, pokazuje upola manju promjenu. Obje komponente, i PA i TPE-U, daju materijalima dobru žilavost, ali prisutnost aluminijske, koji štiti od UV zračenja, smanjuje početnu vrijednost tkanine 2 u odnosu na tkaninu 3.



SLIKA 3 – Usporedba rezultata ispitivanja udarne rastezne žilavosti prije (PI) i nakon (NI) izlaganja simuliranim atmosferskim uvjetima

FIGURE – 3 Comparison of impact tensile test results – before (PI) and after (NI) artificial weathering

Žilavost poliamida obično još poraste u prisutnosti malih količina vode (do 3 %). Međutim, u prisutnosti vode i UV zračenja može doći do hidrolitičkog cijepanja amidnih veza u makromolekuli te dolazi do pada svojstava.



SLIKA 4 – Usporedba rezultata ispitivanja rastezanjem prije (PI) i nakon (NI) izlaganja simuliranim atmosferskim uvjetima

FIGURE 4 – Comparison of tensile test results before (PI) and after (NI) artificial weathering

Rezultati ispitivanja rastezanjem prikazani su na slici 4. I tu je iz istog razloga rezultat izražen po širini, a ne po površini poprečnog presjeka. Prosječno naprezanje može se izračunati dijeljenjem s prosječnom debljinom prikazanom u tablici 1.

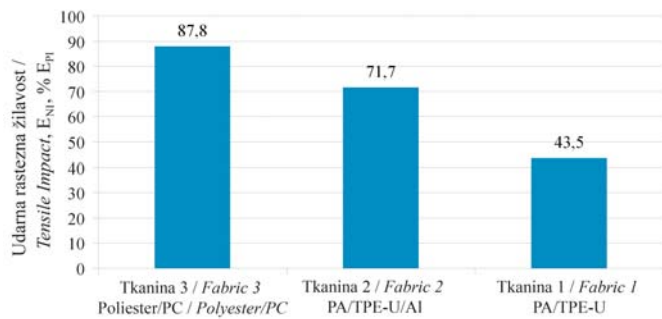
Na slici 5 grafički je prikazan odnos srednjih vrijednosti udarne rastezne žilavosti triju ispitivanih vrsta tkanina nakon izlaganja simuliranim atmosferskim uvjetima (E_{NI}) u odnosu na srednje vrijednosti udarne rastezne žilavosti tkanina prije izlaganja (E_{PI}), izražen u [%].

Analogno ovom prikazu, na slici 6 grafički je prikazan odnos srednjih vrijednosti rezultata ispitivanja rastezanjem triju ispitivanih vrsta tkanina nakon izlaganja simuliranim atmosferskim uvjetima (F_{NI}) u odnosu na srednje vrijednosti rezultata ispitivanja tkanina rastezanjem prije izlaganja (F_{PI}), također u [%].

Ovakvim prikazom moguće je vidjeti koliko su tkanine zadržale otpornost na spora i brza opterećenja nakon degradacije u odnosu na početnu vrijednost.

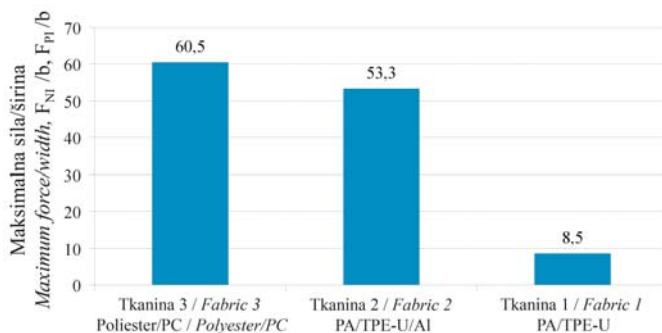
Utjecaj starenja u UV komori / Effect of aging in UV chamber

Utjecaj starenja, prije svega fotooksidacijske razgradnje, uobičajeno se određuje promjenom izgleda i boje te promjenom žilavosti, rastezne čvrstoće, apsorpcijom kisika te spektroskopskim metodama.^{7,8} Već je



SLIKA 5 – Relativno sniženje udarne rastezne žilavosti nakon izlaganja atmosferskim uvjetima u odnosu na vrijednost prije izlaganja, izraženo u [%]

FIGURE 5 – Relative decrease in tensile impact properties after exposure to weathering conditions as compared to the value before the weathering, expressed in [%]



SLIKA 6 – Smanjenje maksimalne rastezne sile po širini nakon izlaganja atmosferskim uvjetima u odnosu na vrijednost prije izlaganja, izraženo u [%]

FIGURE 6 – Decrease in maximal tensile properties after exposure to weathering conditions compared to the value before exposure, expressed in [%]

vizualnim pregledom usporedbom ispitivanog materijala vidljiv izražen utjecaj starenja (slike 7 i 8).

Snimke pokazuju promjene za materijal 3, koji je u oba slučaja pokazivao najmanju promjenu ispitivanog svojstva izraženu u postocima (žilavost 16 %, rastezno ispitivanje 39 %, dok promjena za tkaninu 2 iznosi 28 %, odnosno 56 %, a za tkaninu 3 46 %, odnosno čak 91 % pri rasteznom ispitivanju).

Tkanina 1 / Fabric 1 - Nylon ripstop

TPE-U je pri sobnoj temperaturi u gumastom stanju, uz istodobno postojanje rigidnih i fleksibilnih blokova. UV zračenje utječe na staklište, mehanička svojstva, abrazivno trošenje, tribološka svojstva.^{7,9,10} Boubakri i sur. izmjerili su promjenu modula elastičnosti u ovisnosti o vremenu ozračivanja, gdje je modul najprije pao, a zatim progresivno rastao. Njihovi eksperimentalni rezultati upućuju na kompetitivni proces pucanja lanaca i umreživanja.

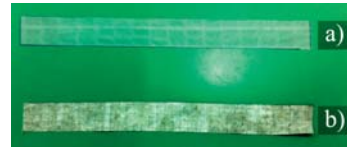
Poliamid se odlikuje upravo dobrom žilavošću, osobito u prisutnosti male količine vode. No kako je prisutno i UV zračenje, ono izaziva fotolizu.¹¹ Opći tijek degradacije je (1) pucanje C-N veza, (2) promjena stupnja kristalnosti ili lokalno uređenih struktura i (3) gubitak omekšavala vezanih za dipole.¹⁰

Tkanina 1 je nakon ukupno 1 000 sati provedenih u komori postala vrlo osjetljiva na rukovanje i vrlo se lako oštećuje.



SLIKA 7 – Epruvete tkanina namijenjene za određivanje udarne rastezne žilavosti izrezane prije (a) i nakon (b) izlaganja atmosferskim uvjetima

FIGURE 7 – Specimens of fabrics prepared for impact tensile tests before (a) and after (b) exposure to weathering conditions



SLIKA 8 – Epruvete tkanina namijenjene za rastezno ispitivanje izrezane prije (a) i nakon (b) izlaganja atmosferskim uvjetima

FIGURE 8 – Specimens of fabrics prepared for tensile test before (a) and after (b) exposure to weathering conditions

Prije izlaganja simuliranim atmosferskim uvjetima tkanina *Nylon ripstop* pri ispitivanju udarne rastezne žilavosti i rasteznom ispitivanju pokazuje superiorna svojstva u odnosu na ostale dvije tkanine. Nakon izlaganja zabilježen je drastičan pad mehaničkih svojstava. Ona degradiraju najbrže u usporedbi s ostalim ispitanim tkaninama. Izbor ove tkanine poskupljuje održavanje te zahtijeva čestu izmjenu.

Pri rasteznom ispitivanju nakon izlaganja tkanina je pokazala slabe rezultate. Lomovi epruveta nastali su već pri vrlo malim rasteznim silama (slika 4). Unatoč tomu njezina reakcija na kratkotrajno impulsno opterećenje pokazala se boljom (slika 3). Udarne rastezne žilavost nakon izlaganja bila je na istoj razini kao i kod ostalih tkanina.

Tkanina 2 / Fabric 2 - Aerofabrix 45 Al

Tkanina 2 (*Aerofabrix 45 Al*) načinjena je od poliamidnog vlakna prevučenog s TPE-U i Al. Nije provedena analiza radi li se o identičnim polimerima kao u slučaju tkanine 1. Proizvođač aluminijem štiti foliju od UV zračenja. Maksimalna sila po širini prije zračenja iznosi 73 % te vrijednosti kod tkanine 1 (slika 4), što, s obzirom na manju debljinu, znači da rastezna čvrstoća nanošenjem aluminija nije pala. Kod udarnog ispitivanja apsorbirana energija po širini iznosi 63 % te vrijednosti kod tkanine 1, što upućuje na slabije ponašanje pri udarnom opterećenju. Kod tkanine *Aerofabrix 45 Al* nakon izlaganja UV svjetlu ni u jednome od ispitivanja nije bilo drastičnog pada svojstava, što upućuje na opravdanost nanošenja aluminija, pogotovo u usporedbi s tkaninom 1 koja joj je slična po sastavu. Ipak, povećanje gustoće ograničavajući je faktor za primjenu. Podnošenja opterećenja na kratkoj i dugoj vremenskoj skali ovog materijala prije izlaganja nisu bila superiorna, u prvom redu zbog reduciranja debljine. Stoga je ovaj UV stabilni materijal dobar izbor samo u slučaju kompliciranog/skupog održavanja/izmjene tkanina i manjih opterećenja.

Tkanina 3 / Fabric 3 - Icarex

Treća ispitana tkanina izrađena je od poliesterskog vlakna prevučenoga polikarbonatom. Razgradnja polikarbonata također počinje pucanjem lanaca, zatim slijedi slobodna radikalska polimerizacija. I ovdje je u početku dominantna redukcija molekulne mase i stvaranje radikala,

a tek poslije slijedi umreživanje.¹³ U odnosu na poliamide, poliesteri upijaju mnogo manje vode i otporniji su na UV zračenje.^{14,15} Relativno slaba vrijednost žilavosti može se pripisati prije svega amorfnosti strukturi polikarbonatne komponente. Osim kemijskih promjena vezanih uz degradacijske procese PC je, zbog amorfne strukture, podložan fizičkom starenju. Naime, staklasti ili djelomično staklasti polimeri dobiveni uz normalne uvjete prerade obično pokazuju višak termodinamičkih svojstava zbog kinetičkih aspekata procesa formiranja staklastog stanja.¹⁶ Zbog toga postoji termodinamički potencijal koji dovodi do promjene fizikalnih svojstava s vremenom u nastojanju da se približi odgovarajućem stanju ravnoteže staklastog stanja. Takva postupna promjena prema termodinamičkoj ravnoteži označuje se kao fizičko starenje,¹⁶ a ono uključuje promjene termodinamičkog stanja. Brzina procesa molekularne relaksacije povezana s neravnotežnim termodinamičkim stanjem staklastih polimera i faktori koji utječu na tu brzinu imaju znatnu praktičnu važnost zbog velikih promjena opaženih u određenim mehaničkim, električnim i optičkim svojstvima. Glavna karakteristika fizičkog starenja u odnosu na mehanička svojstva vezana je uz promjene slobodnog volumena, zbog čega raste krutost, a smanjuje se brzina relaksacijskog naprezanja i žilavost.

Maksimalna sila tkanine *Icarex* pri statičkom rasteznom pokusu prije izlaganja bila je najmanja u usporedbi s ostalim dvjema tkaninama, ali je nakon izlaganja najmanje snižena (slika 10). Pri ispitivanju udarne rastezne žilavosti pokazalo se da ova tkanina ima vrlo malu promjenu te vrijednosti nakon izlaganja. Iako pokazuje najslabija svojstva prije izlaganja u odnosu na ostale dvije tkanine, ova tkanina pokazuje najveću otpornost na degradacijske procese kada je izložena vanjskim uvjetima. Zbog izvorno najslabijih svojstava ova stabilna i laka tkanina pogodna je za slučaj manjih opterećenja.

Zaključak / Conclusion

Zbog činjenice da komora ne oslikava idealno atmosferske uvjete, već samo daje spektar vrlo

sličan Sunčevu zračenju, kišu i vlagu, a ne sadržava polutante i biološke organizme, ubrzano starenje ne odražava realne atmosferske uvjete za neku lokaciju.^{6,12,13} Usprkos tomu rezultat daje dobre smjernice za izbor materijala.

Uobičajena metoda određivanja učinka zračenja je putem udarnog rada loma, na Charpyjevu batu. Ipak, rezultati rasteznog ispitivanja pokazuju da se efekt zračenja na strukturne promjene ne odražava kao jednoznačan trend u slučaju sporoga i brzog opterećenja te je za konkretnu uporabu dobro provesti ispitivanja koja što vjernije oponašaju realne uvjete opterećenja. To je zato što u slučaju rasteznih udarnih opterećenja nema dovoljno vremena da viskozna komponenta koju svaki polimer sadržava djelomično apsorbira energiju. U slučaju rasteznog ispitivanja na kidalici, nametnuto opterećenje je sporije te je djelomična relaksacija moguća. Prije ozračivanja struktura materijala je linearna te je zbog toga viskozna komponenta vidljivija nego kod umreženih materijala nakon izlaganja UV zračenju.

Konačan izbor tkanine odgovarajućega sirovinskog sastava ovisi o cijeni tkanine i održavanja sustava, o tome koliko je komplicirana zamje-

na dijelova te o gubicima zbog zaustavljanja sustava, u ovom slučaju energana. Ako česta zamjena ne stvara problem, najbolja mehanička svojstva ima tkanina 1 (*Nylon ripstop*), inače optimalan je izbor tkanina 2 (*Aerofabrix 45 Al*). Tkanina 3 (*Icarex*) ima najmanju masu te je pogodna za konstrukcije gdje je važno zadržati minimalnu masu uz prilično dobru otpornost izlaganju u UV komori uz simuliranu kišu. U ovom radu nije načinjena procjena troškova održavanja.

Zahvala / Acknowledgement

Ovo istraživanje provedeno je uz financijsku potporu Europske komisije iz programa FP7/FET (e. Future and emerging technologies) na projektu HAWE (e. High Altitude Wind Energy). Zahvaljujemo Europskoj komisiji na novčanoj potpori.

LITERATURA / REFERENCES

- Allara, D. L.: *Aging of Polymers*, Environmental Health Perspectives, (1975)11, 29-45.
- Haramina, T., Kirchheim, R.: *Mechanical Spectroscopy of PVCN with Increasing Cross-Linking Degree*, Macromolecules, 40(2007)12, 4211-4216.
- Guillet, J. E.: *Fundamental Processes In The UV Degradation And Stabilization Of Polymers*, Department of Chemistry, 30(1972)1-2, 135-144.
- Shah, V.: *Handbook of Plastics Testing And Failure Analysis*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, 2007.
- Wypych, G.: *Handbook of Material Weathering*, 2nd Edition, ChemTec Publishing, 1995.
- ISO 4892 Plastics, *Methods of exposure to laboratory light sources*, Part 1: General guidance.
- Boubakri, A., Guermazi, N. et al.: *Study of UV-aging of thermoplastic polyurethane material*, Materials Science and Engineering: A., 527(2010)7-8, 1649-1654.
- Ching Yern, C., YuChen, Iskandar J.: *Mechanical properties changes of nanosilica filled solventborne polyamide binder after accelerated weathering exposure*, Advance Science Letters, 13(2012)1, 575-578
- Li, X., Ye, L.: *Stress photo-oxidative aging behaviour of polyamide 6*, Polymer International, 61(2012), 118-123
- Janović, Z.: *Polimerizacije i polimeri*, HDKI, Zagreb, 1997.
- Gijsman, P., Meijers, G., Vitarelli, G.: *Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate*, Polymer Degradation and Stability, 65(1999), 433-441.
- Achhammer, B. G., Reinhart, F. W., Kline, G. M.: *Mechanism of the degradation of polyamides*, Journal of Applied Chemistry, 1(1951)7, 301-320.
- Ramani, R., Ranganathaiah, C.: *Degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene and polycarbonate by UV irradiation*, Polymer Degradation and Stability, 69(2000)3, 347-354.
- Marjorie, J. W., Frank, G. C.: *A Study of the Spectral Distributions of Sun-Sky and Xenon-Arc Radiation in Relation to the Degradation of Some Textile Yarns. Part I: Yarn Degradation*, Textile Research Journal, 41(1971)1, 32-38.
- Lock, L. M., Frank, G. C.: *A Study of Some Factors Affecting the Photodegradation of Textile Yarns Part II: Nylon 66 and Polyethylene Terephthalate Yarns*, Textile Research Journal, 43(1973)9, 502-512.
- Turi, E. A. (Ed.): *Thermal characterization of polymeric materials*, Academic Press, 2nd Edition, Volume 1, 1997, 548-562.

DOPISIVANJE / CONTACT

Doc. dr. sc. Tatjana Haramina

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

Ivana Lučića 5, HR-10000 Zagreb, Hrvatska / Croatia

E-pošta / E-mail: tatjana.haramina@fsb.hr